

Process for preparing functionalised (meth)acrylic macromonomers and macromonomers so prepared.

Publication number: JP4501883T

Publication date: 1992-04-02

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C08F8/12; C08F8/14; C08F20/12; C08F290/04;
C08F8/00; C08F20/00; C08F290/00; (IPC1-7):
C08F8/00; C08F20/06

- european: C08F8/12; C08F8/14; C08F20/12; C08F290/04C

Application number: JP19900512611 19900907

Priority number(s): FR19890011756 19890908

Also published as:

EP0419314 (A1)
WO9103502 (A)
FR2651779 (A1)
DD297653 (A5)
EP0419314 (B1)

Report a data error he

Abstract not available for JP4501883T

Abstract of corresponding document: EP0419314

For the preparation of said macromonomers represented by the formula (PA)_n-F or F-PA-F, wherein PA a (meth)acrylic polymer sequence; n equals 1, 2 or 3; F is a group terminated by O<->, OH or by a vinyl radical providing that F is a group terminated by O<-> or OH when PA is a methacrylic sequence and n equals 1, the anionic polymerisation of a monomer A is carried out by means of an initiator system capable of leading to the formation of a leaving polymer sequence PA<-> or <->PA<-> and comprised of at least one primer respectively monofunctional or bifunctional and at least one ligand; then the obtained living linker is reacted with a functionalisation agent in order to obtain a macromonomer presenting one or two vinyl terminations or O<->. If the resulting macromonomer presents at least one termination O<->, it may be reacted with a second functionalization agent in order to obtain a macromonomer presenting at least one OH or vinyl termination.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(J.P.)
⑨ 公表特許公報(A)

⑪ 特許出願公表

平4-501883

⑫ 公表 平成4年(1992)4月2日

⑬ Int. Cl.⁴ C 08 F 8/00 20/06 識別記号 MFX MLP 庁内整理番号 8016-4J 7242-4J 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 部門(区分) 3(3) (全10頁)

⑭ 発明の名称 官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製法及び得られたマクロモノマー
⑮ 特 願 平2-512611
⑯ 出 願 平2(1990)9月7日
⑰ 翻訳文提出日 平3(1991)5月8日
⑱ 国際出願 PCT/FR90/00583
⑲ 国際公開番号 WO91/03502
⑳ 国際公開日 平3(1991)3月21日
優先権主張 ⑳ 1989年9月8日 ⑳ フランス(FR) ⑳ 89/11756
㉑ 発 明 者 ランブ、ポール フランス国、87100・ストラスブルグ、リュ・ドウ・リボービル、4
㉒ 出 願 人 ア ト ケ ム フランス国、92091・パリ・ラ・デフアンス、セデクス-42、ラ・デフアンス-10、クール・ミシユレー、4
㉓ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名
㉔ 指 定 国 CA, JP, US
最終頁に続く

請求の範囲

1. 下記一般式

(I) A_n-I⁺ 又は I⁺-PA-I⁺

(上記式中、PAはメタアクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選ばれたモノマーに由来する高分子ブロックを表し、nは1, 2又は3の整数を表し、I⁺はO⁺、OH又はビニル基を末端とする基を表す。但し、PAがメタアクリル酸のブロックであり、nが1である場合は、I⁺はO⁺又はOHを末端とする基を表す)で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーを製造するにあたり、

(i) 第一段階として、リビングポリマーブロックPA⁺又はPA⁻の形成が可能で、且つブロックPA⁺を得る場合は少なくとも一つの単官能性重合開始剤又はブロックPA⁻を得る場合は少なくとも一つの二官能性重合開始剤及び少なくとも一つのリガンドから成る重合開始系を用いてモノマーAの陰イオン重合を行い、

(ii) 第二段階として、かくして得られたリビング鎖単位を官能化剤と反応させて、一価又は二価のビニル又は-O⁺末端を

含有するマクロモノマーを得ることを特徴とする、上記一般式で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

2. 上記第二段階(ii)に於て得られる当該マクロモノマーが、少なくとも一価の-O⁺末端を含有する場合、当該マクロモノマーを更に第二の官能化剤と反応させて、少なくとも一価のOH又はビニル末端を含有するマクロモノマーを得ることを特徴とする請求項1に記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

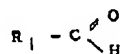
3. 上記マクロモノマーがビニル末端を含有する場合、得られるマクロモノマーのアクリル酸官能基のエステル交換を酸性媒体中で行うか、又は当該マクロモノマーの加水分解を行い、必要に応じて更に酸化を行うことを特徴とする請求項2に記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

4. 上記第二段階(ii)を、第一段階(i)と同じ反応媒体中、-15℃〜0℃の温度で、官能化剤の重合開始剤に対するモル比1-10で行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

5. モノハロゲン化ビニルを官能化剤として用い、単官能性又は二官能性重合開始剤を用いることによって、一般式I⁺-I⁺又

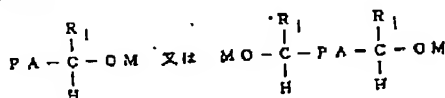
は1-71-7で表される重合体を得ることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

8. 下記一般式



(上記式中、 R_1 は好ましくは芳香族、置換又は未置換炭化水素基を表す)で表されるアルデヒドを官能化剤として用いて、

下記一般式



(上記式中、左式又は右式は用いる重合開始剤が単官能性か二官能性かによって決定され、 M は当該重合開始剤に含有される金属を表し、 OM 末端はプロトニック失活剤によって失活されて OH 末端に変換されることが可能であり、又は P が末端ビニル官能基から成るハロゲン化物 PAI' との反応によって OM 末端を $O-P$ 末端に変換することが可能である)で表されるマクロモノマーを得ることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記

マクロモノマー。

特表平4-501883(2)

官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

7. 一般式 $(H_1I)_2I'$ (ここで、 I' はビニル末端を含有する基を表す)で表されるジ-又はトリ-ハロゲン化合物を官能化剤として用いることによって、一般式 $(PA)_2I'$ で表されるマクロモノマーを得ることを可能にすることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

8. 一般式 $PA-I$ (ここで、 PA はアクリル酸モノマーに由来する高分子ブロックを表し、 I は OH 、 O^- 又はビニル末端基を表す)で表される、数平均分子量が約1,000~100,000であり、多分散性指数が約1.05~1.5であることを特徴とするマクロモノマー。

9. 一般式 $(PA)_1-I$ 又は $I-PA-I$ (ここで、 PA はメタアクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選択されるモノマー n に由来する高分子ブロックを表し、 n は1又は2の整数を表し、 I は O^- 、 OH 又はビニル末端基を表す)で表されることを特徴とするマクロモノマー。

10. 数平均分子量が約1,000~100,000であり、多分散性指数が約1.05~1.5であることを特徴とする請求項9に記載のマク

明 細 書

官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法及び得られたマクロモノマー

本発明は、官能化(functionalized)メタアクリル酸及びアクリル酸マクロモノマーの製造法に関し、この方法により得ることができる新規なマクロモノマーに関する。

マクロモノマーは、グラフト共重合体の合成に於て有用な中間物質である。

メタアクリル酸エステル類は、分子量が既知で低多分散性を有する低分子種に重合しうることが知られている。また、一方の末端部に於る官能化が可能であることも特定の条件下で確立されている。一方の末端部にスチレン官能基またはメタアクリル酸エステル官能基のいずれかを付加した種々のポリ(アルキルメタアクリレート)のマクロモノマーが得られ、それらの特性が急速に決定されてきた。(J. Lutz, J. Knaack, G. Baisch, J. Knaack; Polym. Bull., 12巻1989-91 (1981)参照)。

同様に、一方の末端部にビニル官能基(反応停止剤として塩化1-ビニルベンゾイルを用いた結果)、または O^- 陰イオン(反応停止剤としてベンズアルデヒドを用いた結果)を付加し

特表平4-501883(3)

たメチルメタクリレートマクロモノマーについて、この陰イオンと塩化メタクリロイル及びクロロメチルスチレン等の試薬が反応する可能性、または官能性水酸基を含有するマクロモノマーを得る可能性について記載がある (S. D. Salt ; Polymer Preprints ; 29巻、2号、1988年、189, 1774, 18-19ページ)。

アクリル酸エステルの場合には全く異なっている。二次反応の存在は、厳密な条件、即ち高度に精製されたモノマー及び溶媒、非常に低濃に於てさえ、これらのモノマーの陰イオン重合による特定の高分子量の形成を防げる。平均分子量の低さ及び分子量分布の広範さは、転移反応の出現に原因する。

原子団転移による重合は、ルイス酸を触媒として使用するならば多数のアクリル酸モノマーのコントロールされた重合の手段を提供することが見いだされた。環末端に於ける官能化もまた可能であるが、それらは必ずしも定量的とは限らない。メタアクリル酸エステルの場合と異なると、二次反応の出現は全く無視することはできない。

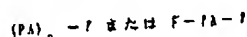
特開昭61-232401は、メルカプタン系の連鎖移動剤の存在下、連続ラジカル重合により末端官能基を含有するアクリル酸重合体の調製について記載している。得られた生成物は、数平均分

り、これは、停止反応、転移反応のいずれも起こらないことを意味する。塩化リチウムの存在は、生長イオン部位の環境を改変する。モノマー単位のアルファ位置のカルボニル基及び酸性水素に起因することが知られている二次反応は、かなり減少する。この方法は、従来の陰イオンによるこれらのアクリル酸モノマーを重合させる方法と比較して大改変されている。

このヨーロッパ特許出願の実施例10に末端カルボキシル官能基を含有する1,1-ブチルポリアクリレートの調製についての記載がある。この官能化は、リビングポリ陰イオンを含有する反応混合物に気体のCO₂を導入することにより得られる。

本発明の目的は、陰イオン基による新規な官能化アクリル酸またはメタアクリル酸マクロモノマーの製造を提供すること及び該種の所望に於ける官能化を促進することにある。本発明の更なる目的は、特に、分子量の低分散性を有し、一方の鎖末端で官能化したアクリル酸マクロモノマーである新規なマクロモノマー、及び鎖両端で官能化したアクリル酸またはメタアクリル酸マクロモノマーの提供にある。

本発明の要旨は、第一に下記一般式



が、1,000〜10,000の範囲であることからグラフト重合に好適である。1-メルカプトプロピオン酸の存在下、末端カルボキシル基を含有するブチルアクリレートマクロモノマーの重合法について詳述されている。末端カルボキシル基とグリシジルメタアクリレートの反応により末端メタアクリロイロキシ基を含有するブチルアクリレートマクロモノマーが得られ、その多分散性指数はおおよそ1.1である。第一段階に於て1-メルカプトエタノールを用いるならば、末端水酸基を含有する重合体を得られる。

ヨーロッパ特許出願115,111は、一般式I-1 (式中、Xはアルカリ又はアルカリ土類金属を表し、nは炭素数1〜6の直鎖または分枝鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される重合開始剤を用いたアクリル酸またはメタアクリル酸モノマーの重合法に関し、その重合は無機酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩から成る添加剤の存在下になされる。かくの如く、テトラヒドロフランに溶解した1,1-ブチルリチウム及び塩化リチウムから成る重合開始剤システムを用いるならば、1,1-ブチルアクリレートは陰イオン基により定量的に重合することができる。分子量及び試料の多分散性のコントロールは可能であ

(上記式中、PAはメタアクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選ばれたモノマー) に由来する高分子ブロックを表し、nは1,2又は3の整数を表し、IはO⁻, OHまたはビニル基を末端とする基を表す。但し、PAがメタアクリル酸のブロックであり、nが1である場合は、IはO⁻またはOHを末端とする基を表す) で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーを製造するに当たり、

(i) 第一段階として、リビングポリマーブロックPA⁻又はPA⁻の形成が可能で、且つブロックPA⁻を得る場合は少なくとも一つの単官能性重合開始剤、又はブロックPA⁻を得る場合は少なくとも一つの二官能性重合開始剤及び少なくとも一つのリガンドから成る重合開始剤を用いてモノマーの陰イオン重合を行い、

(ii) 第二段階として、かくして得られたリビング鎖単位を官能化剤と反応させて一価又は二価のビニル又は-O⁻末端を含有するマクロモノマーを得、

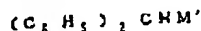
(iii) 必要に応じて、上記第二段階(ii)に於て得られる当該マクロモノマーが少なくとも一価の-O⁻末端を含有する場合、当該マクロモノマーを更に第二の官能化剤と反応させて、少な

くとも一箇のOH又はビニル末端を含有するマクロモノマーを得る。

(4) 必要に応じて、上記(c) に於て得られるマクロモノマーがビニル末端を含有する場合、得られるマクロモノマーのアクリル酸官能基のエステル交換を酸性媒体中で行うか、又は当該マクロモノマーの加水分解を行い、必要に応じて更に酸化を行うことを特徴とする上記一般式で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法に存する。

本発明のマクロモノマーの基本となるメタアクリル酸モノマーの例としては、アルキル基が1〜18個の炭素原子を含有し、且つ必要に応じて、例えば塩素又はフッ素等のハロゲン原子少なくとも一個により置換されているアルキルメタアクリレート類、例えばメチル、エチル、2,1,1-トリフルオロエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、1,1,1-ブチル、1-アミル、1-アミル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、1-オクチル及びデシルメタアクリレート、更にグリシジルメタアクリレート、ノルボルニルメタアクリレート、メタアクリロニトリル及びジアルキルメタアクリルアミドが挙げられる。

基、又は1〜1個の炭素原子を含有し少なくとも一個のフェニル基により置換されたアルキル基を表す)で表される化合物、及び下記一般式



(上記式中、M' はリチウム、ナトリウム、及びカリウムから選択される)

で表される化合物から選択することができる。

かかる単官能性重合開始剤としては、例えば、1,1,1-トリブチルリチウム、n-ブチルリチウム、フルオレニルリチウム、アルファ-メチルスチリルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム(DPHL)、ジフェニルメチルリチウム(又はナトリウム又はカリウム)、及び1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムが挙げられる。

二官能性重合開始剤は、特に1,1-ジリチオ-1,1,1,1-テトラフェニルブタン、1,1-ビス(ジエオ-1,1,1,1-テトラフェニルブタン)、ナフタリンナトリウム、ナフタリンリチウム、ナフタリナリウム、及びその同族体等の化合物から選択することができる。

リガンドは、一方ではアルカリ又はアルカリ土類金属の無機

特許平4-501883(4)

本発明のマクロモノマーの基本となるアクリル酸モノマーの例としては、アルキル基が1〜18個の炭素原子を含有し、且つ必要に応じて、例えば塩素又はフッ素等のハロゲン原子少なくとも一個により置換されている一般、二級又は三級アルキルアクリレート類、更に詳しくはアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸1,1,1-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル及びアクリル酸イソデシルを含有する一級、二級、又は三級のアルキルアクリレート、更にフェニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アルキルチオアルキル又はアルコキシアルキルアクリレート、アクリロニトリル及び8-ジアルキルアクリルアミドが挙げられる。

単官能性重合開始剤は、特に下記一般式



(上記式中、Mはアルカリ又はアルカリ土類金属を表し、pは1又は2の原子数を表し、Rは直鎖又は分枝鎖で1〜4個の炭素原子を含有するアルキル基、又は任意に置換されたアリール

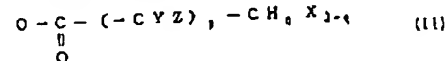
基、例えば塩化物、フッ化物、臭化物、炭化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩及び硫酸塩、及び他方では、アルカリ金属の有機塩、例えばアルコレート、アルファ位置で当該金属により置換されたカルボン酸のエステル類、及び当該アルカリ金属が以下の基と結合した化合物

(A) 下記一般式で表される基



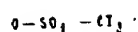
(上記式中、R₁は直鎖又は分枝鎖で1〜10個の炭素原子を含有するアルキル基、又は1〜10個の炭素原子を含有するシクロアルキル基、又は1〜11個の炭素原子を含有するアリール基を表す)

(B) 下記一般式で表される基



(上記式中、Y及びZはお互いに同一又は異なっていてよいが水素原子及びハロゲン原子から選択され、rは1〜1の整数を表し、Xはハロゲン原子を表し、rは0〜1の整数を表す)

(C) 下記一般式で表される基



(III)

(上記式中、I は酸素原子及びハロゲン原子から選択される)

(II) 下記一般式で表される基



(IV)

(上記式中、R₂ はハロゲン原子及びアルキル及びアリール基から選択される)

から選択することができる。

(I) 式で表される基の例としては、アセテート基、プロピオネート基、及び安息香酸基が挙げられる。(II) 式で表される基の例としては、アルファブром酢酸基及びトリフルオロ酢酸基が挙げられる。(III) 式で表される基の例としては、トリフルオロメタンスルホン基及びメタンスルホン基が挙げられる。(IV) 式で表される基の例としては、水素化磷酸基及び酸化テトラフェニール基が挙げられる。

リガンドは、特に大環状物が少なくとも14個の炭素原子及び酸素原子を含有し環の各酸素原子が1個又は2個の炭素原子により環の他の酸素原子から分離されている大環式ポリエーテル類のごとき環状ポリエーテル類(クラウンエーテル類とも言う)、及び環状ポリチオエーテル類から選ばれる非置換性大環式

特表平4-501883 (5)

触媒から成ることもできる(かかる大環式ポリエーテル類については既に米国特許第3,617,171及び第3,617,341に記載されているが、これら米国特許の記載内容を参照により本明細書に含めるものとする)。

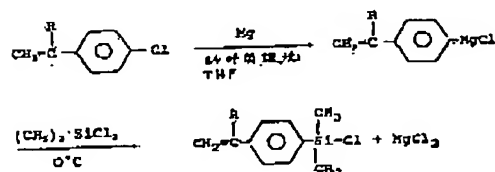
本発明による方法の第一段階(I)に於て使用するリガンドの割合は、重合開始剤に対応して大きく変化する。例えば、この量は重合開始剤のモル量との関連で過剰とすることもできる。この量は、重合開始剤のモル量に等しいか又は小さくすることもできる。リガンドは、重合開始剤に対するモル比が少なくとも0.1から約30までの範囲にするのが好ましい。

本発明による方法の第二段階(II)に於ける重合は、水及び酸素の非存在下、及び好ましくはベンゼン及びトルエン等の芳香族溶媒、又はテトラヒドロフラン、ジグリム、テトラグリム、オルトターフェニール、ピフェニル、デカリン、テトラリン又はジメチルホルムアミドから選ばれる少なくとも一種の溶媒の存在下に於て行う。

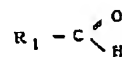
重合温度については、-11℃から11℃の範囲で変化させることができ、リガンドがアルカリ金属アルコラートである場合は61℃まで達することができる。

本発明による方法の第二段階(II)は、第一段階(I)と同じ反応媒体に於て、温度-11℃から11℃の範囲、重合開始剤に対する官能化剤のモル比が通常1から10の範囲で行う。

この第二段階(II)で使用するものである官能化剤は、単官能性又は二官能性重合開始剤が使用されるかどうかにより一般式II-1またはII-2で表される重合体を誘導するモノハロゲン化ビニルである。使用することができるモノハロゲン化ビニルとしては、臭化1-ビニルベンジル、クロロジメチルシリルプロピルメタアクリレート(ジメチルクロシラン及びアリルメタアクリレートを用いてヒドロシリル化により得た)、臭化メタアクリロイル、臭化1-ビニルベンゾイル、1-(クロロジメチルシリル)スチレン、及び1-(クロロジメチルシリル)-アルファ-メチルスチレンが挙げられる。このうち最後の二種類の官能化剤は、テトラヒドロフラン中で臭化1-ビニルベンジルマグネシウムとジクロロジメチルシランを11℃で以下の反応式に於て反応により誘導することができる。

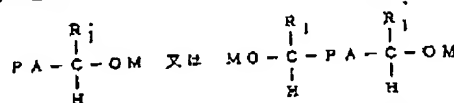
R = H or CH₃.

下記一般式



(上記式中、R₁は好ましくは芳香族、置換又は未置換の炭化水素基を表す)で表されるアルデヒドを官能化剤として用い、

下記一般式



(上記式中、左式又は右式は用いる重合開始剤が単官能性か2

を能性により決定され、又は当該重合開始剤に含まれる金属を脱し、末端OHは、反応(17)に於て、水又はアルコール等のプロトニック失活剤により失活してOH基に交換され、又は「 P' 」がビニル官能基を含有するハロゲン化物「 H_1P' 」との反応により「 P' 」末端に交換される）で表されるマクロモノマーを誘導することが可能である。

アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド及びアントラセニルアルデヒドが挙げられ、ハロゲン化物「 H_1P' 」としてはすべての炭化水素、例えば塩化メタクリロイルが挙げられる。

一般式 (11) $\{A\}_n P'$ (P' はビニル末端を含有する基を表す) で表されるジ又はトリハライドも、官能化剤として用いることができ、これにより一般式 (11) $\{A\}_n P'$ で表されるマクロモノマーを得ることが可能になる。前述のジ又はトリハライドの例としては、1-(ジクロロメチルシリル) スチレン及び1-(トリクロロメチルシリル) スチレン及びアルファメチルスチレンから誘導されるその同族体等が挙げられる。

本発明によるマクロモノマーは、温度約10℃から170℃の範囲、圧力1から13バールの範囲で、マクロモノマーに対しパラ-トルエンスルホン酸、メタントルエンスルホン酸、又は塩酸

本発明は、又、一般式 (7A) $\{A\}_n P'$ (ここで「 A 」はメタクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選ばれるモノマー「 A 」に由来する高分子ブロックを表し、「 P' 」は「 P 」又は「 P' 」の置換を表し、「 P 」は「 P 」、OH、又はビニル基を末端とする基を表す) で表されるマクロモノマーに関する。

かくの如き一般式で表されるマクロモノマーは、通常、数平均分子量およそ1,000から500,000、多分散性指数およそ1.05から1を示す。

以下に本発明の実施例を示すが、但しこれらの例に制限されるものではない。

これらの実施例に於て、

MA = 1-(1-ブチルアクリレート

MAA = メチルメタアクリレート

α -MMA = アルファメチルスチレン

THF = テトラヒドロフラン

NaHAp(1) = ナフタリンナトリウム

を表す。

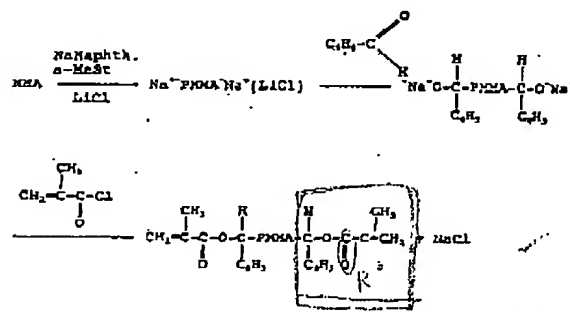
特表平4-501883 (6)

等の遊離酸 1.5 から10重量% の存在下、ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジグリム、ジメチルイソブチルケトン、又は均一相に操作可能な溶媒の混合液等の溶媒中で加水分解することができる。加水分解後、マクロモノマーはヘプタン中で析出させ濾過し、洗浄して融媒残渣をすべて除去し、最終的に乾燥させる。これらは、続いて、該溶媒するマクロイオノマー又はマクロモノマー高分子電解質を形成するために、トルエン及びメタノールの混合液に溶解したメタノール性水酸化カリウム又は水酸化テトラメチルアンモニウムにより中和することもできる。

本発明によるマクロモノマーが三級又は二級アルキルアクリレートから誘導されるブロックから成る場合、このブロックは既知の方法で一般アルキルアクリレートブロックにエステル交換することができる。

本発明は、又、一般式 (1A) $\{A\}_n P'$ (ここで、「 A 」はアクリル酸モノマーに由来する高分子ブロックを表し、「 P' 」は数平均分子量およそ1,000から100,000、多分散性指数およそ1.05から1を示す、OH、 P' 、又はビニル基を末端とする基を表す) で表されるマクロモノマーに関する。

実施例 1



用いた溶媒は、通常の陰イオン重合技術、即ちメチルメタアクリレートを水素化カルシウム及びトリエチルアルミニウムで洗って処理することにより精製した。

前もって精製した塩に貯蔵した 1×10^{-2} モルの塩化リチウムを、前乾燥した丸底フラスコの中に窒素雰囲気下で加えた、100ml の前乾燥したTHF をこれに加え、更に攪拌しながら 1×10^{-2} モルのNaHAp(1) 及び 1×10^{-2} モルの α -MeSt を加えた。

この混合液をアセトン及び固形の二酸化炭素の混合物により温度-75℃まで冷却し、しかる後トルエンに溶解した1.5のメ

チルメタアクリレートを加えた。

従って、 sec-BuLi 、過剰量 (14倍) の $\alpha\text{-MeSt}$ と反応させることにより得た有機ナトリウム化合物を用い、この有機ナトリウム化合物 1 モル当り 5 モルの LiCl の存在下、メチルメタアクリレートの重合を、 -18°C の THF 中で開始した。

15分後、かくの如きにして高分子二価陰イオン "PBA" を得、これの GPC による分析は、平均分子量 (Mn) は 1,100 及び多分散性指数 (平均 M_w/M_n) は 1.01 を示した。

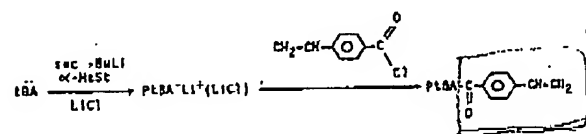
しかる後、過剰量のベンズアルデヒドをこの反応混合液に加え (ベンズアルデヒド/重合開始剤のモル比 = 3)、 -11°C で 1 時間放置して反応させた後、更に塩化メタアクリロイル (重合開始剤に対して 1 倍の過剰量) を加えた。1 時間後反応は停止し、過剰量のメタノールを用いて重合体を溶液から析出させた。しかる後、生成物を真空乾燥し、NMR 分析に供した。これから 100% のビニル基の官能化が明らかとなった。

実施例 2

ルを加えこの温度に保ち 1 時間置いて反応させた。しかる後この反応混合液を室温にまで暖めた。重合体を水/メタノール混合液を用いて析出させ、最後の操作は実施例 1 と同様に行った。

NMR 分析は、定量的な官能化を示した。

実施例 3



原料及び/又は量を以下の如く改変した以外は、実施例 2 の高分子陰イオンの調製と同様の操作を繰り返した。

THF = 150 ml

$\text{sec-BuLi} = 1.1 \times 10^{-3}$ モル

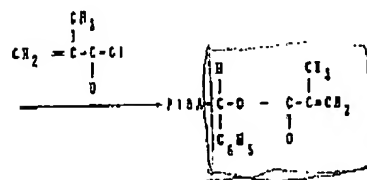
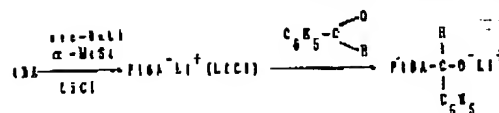
LiCl /重合開始剤のモル比 = 10

$\text{PBA} = 1.1$

14分間重合を続けた。これらの条件下で PBA^- 陰イオンが得られ、平均 Mn は 1,000、及び多分散性指数は 1.15 を示した。

しかる後 3×10^{-3} モルの塩化(-ビニルベンゾイルを)実施例 2

特表平4-501863 (7)



用いた原料及び/又は量を以下のごとく改変した以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。

THF = 100 ml

$\text{sec-BuLi} = 1.1 \times 10^{-3}$ モル

$\alpha\text{-MeSt} = 1.1 \times 10^{-3}$ モル

$\text{PBA} = 5$

15分間重合を続けた。かかる条件下で、 PBA^- 陰イオンが得られ、平均 Mn は 1,100、及び多分散性指数は 1.1 を示した。

1.2 ml のベンズアルデヒドを -11°C の反応混合液に加え、1 時間放置して反応させ、しかる後 1.5 ml の塩化メタアクリロイ

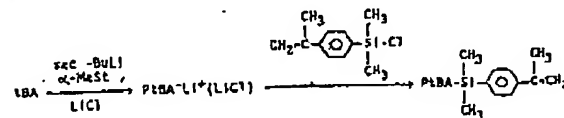
と同様の温度の反応混合液に加えた。1 時間後、反応は停止し、しかる後実施例 2 と同様の操作を繰り返した。

19) 3) に於ける GPC (UV) 分析は、ビニルベンゼン基の存在を示した。官能化は 80% 以上と推定した。

実施例 4

塩化(-ビニルベンゾイルを用いて -10°C で官能化を行った以外は、実施例 3 と同様の操作を行った。結果は実施例 3 と類似している。

実施例 5



用いた原料及び/又は量を以下の如く改変した以外は、実施例 2 の高分子陰イオンの調製と同様の操作を繰り返した。

THF = 100 ml

$\text{sec-BuLi} = 1.1 \times 10^{-3}$ モル

$\text{PBA} = 5$

10分間重合を続けた。これらの条件下、 PII^{+} 陰イオンを得、その平均 M_n は2,300、及び多分散性指数は1.01であった。

しかる後、 -10°C の反応混合液に 1.1×10^{-2} モルの4-(クロロジメチルシリル)- α -メチルスチレンを加えた。1時間後、反応は停止し、この後の操作は実施例2と同様に行った。

プロトンNMR分析の結果、官能化は75%以上であった。

実施例6

官能化剤として4-(クロロジメチルシリル)スチレンを用いた以外は、実施例5と同様の操作を行った。

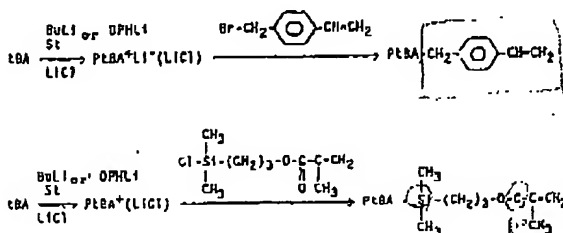
プロトンNMR分析は、官能化率が75%以上であることを示した。

実施例7

高分子陰イオン重合の第一段階に於て、重合開始剤として 1.1×10^{-2} モルの $LiCl$ - $LiCl$ を用いた以外は、実施例5と同様の操作を行った。高分子陰イオンは平均 M_n が1,100、及び多分散性指数が1.30であった。

官能化は4-(クロロジメチルシリル)スチレンを用いて -11°C で1時間行った。

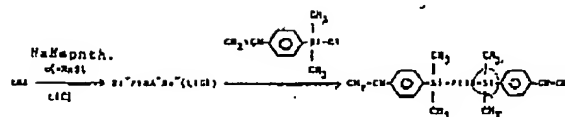
実施例9-12



一般的操作法

初めに、アルゴン導入口、温度計、マグネチックスターラー、及び溶液、重合開始剤、モノマー、及び官能化剤利用の特定の投入口を具備した反応槽の中に必要量の $LiCl$ を入れ、しかる後、反応槽を約 120°C に熱し、多数回の真空-アルゴンサイクルに供する。しかる後、所定容量の THF 溶液を加え、溶液の重合開始剤を用いて中和する(重合開始剤が $BaLi$ の場合は、青色指示薬として数滴のスチレンを加える)。しかる後、計算した量の重合開始剤溶液を加え、この溶液を -19°C まで冷却する(-25°C で良い場合もある)。しかる後、所定の温度に保ったまま、モノマーをゆっくり加える。モノマーの添加終了数分後、溶液

実施例8



以下の原料及び量を用いた以外は、実施例1の操作と同様に行った。

$THF = 150\text{ml}$

$NaKaphth. = 5 \times 10^{-2}$ モル

$LiCl = 9.4 \times 10^{-2}$ モル

$St = 1.4\text{g}$

重合は -11°C で10分間続けた。 M_n が2,300及び多分散性指数が1.11を示す高分子陰イオンを得た。

反応混合液に 1.5×10^{-2} モルの4-(クロロジメチルシリル)スチレンを加え、 -18°C に保ったまま反応を1時間続けた。

293nm に於るGPC(UV)分析は、ビニルベンゼン基の存在を示した。

の一部を供試材料とし、プロトン分析を行う。

-15°C のこの溶液に γ -ビニルベンジルプロマイドを加え、反応を1時間続ける。

結果

下に表1に記載した重合条件により、同じく以下に記載した官能化の結果を得た。

表 1

実施例	重 合			P-ビニルベンジルプロマイドを用いる官能化		
	開始剤	温度 $^{\circ}\text{C}$	M_n	温度 $^{\circ}\text{C}$	時 間	官能化率
9	$BaLi$	-25	1,000	-25	2h	100%
10	$DPHLi$	-10	10,000	-25	2h	95%
				クロロジメチルシリルエチルメタクリレートを用いる		
11	$DPHLi$	-10	1,000	-25	2h	91%
12	$BaLi$	-20	15,000	-25	2h	100%

● 國際匯豐銀行

多分散指数 M_w/M_n はすべての場合に於て 1.1 以下である。

[illegible]

DATE: 02/24/2014 11:44 AM

● 謝 興 亞 明 等

PD 5000593
 SA 40074

This document contains neither recommendations nor conclusions of the FBI. It is the property of the FBI and is loaned to your agency; it and its contents are not to be distributed outside your agency.

Formal description What is covered 100-40	Publication date	Policy body/ responsible JG	Programme code
01-A- 6246270	20-01-81	03-A- 4356288	EX-13-02

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE: 1967

特表平4-501883 (10)

第1頁の続き

④発明者 ニヤータ, イブ

フランス国、67000・ストラスブルグ、アブニュ・ドウ・ラ・フオー
レ・ノール、31

④発明者 ファイ, ロジェ

ベルギー国、4121・ヌーブル、ルツト・ドユ・コンドロ、144

④発明者 ジャコブ, クリスチヤン

ベルギー国、4342・オグヌル、シヨセ・6

④発明者 テイスイ, フィリップ

ベルギー国、4121・ヌービル・オン・コンドロ、ボワ・ドウ・ロニ
ヤク、85

④発明者 パーシュナイ, サニル・ケイ

ベルギー国、4030・グリベグネ、アブニュ・ドウ・ベビル、114



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 419 314 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- 45 Date de publication de fascicule du brevet: 17.05.95 61 Int. Cl.⁸: C08F 20/12, C08F 8/12, C08F 8/14
- 21 Numéro de dépôt: 90402469.3
- 22 Date de dépôt: 07.09.90

64 Procédé de fabrication de macromonomères (méth)acryliques fonctionnalisés et macromonomères obtenus.

- 30 Priorité: 08.09.89 FR 8911756
- 42 Date de publication de la demande: 27.03.91 Bulletin 91/13
- 43 Mention de la délivrance du brevet: 17.05.95 Bulletin 95/20
- 64 Etats contractants désignés: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE
- 58 Documents cités: US-A- 4 246 370
- POLYMER BULLETIN, vol. 12, juillet 1984, pages 79-85, Springer Verlag, Heidelberg, DE; P. LUTZ et al.: "Anionic polymerization. Synthesis and characterization of polyalkylmethacrylate macromonomers"
- 73 Titulaire: ELF ATOCHEM S.A.
4 & 8, Cours Michelet
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)
- 72 Inventeur: Rempp, Paul
48, rue de Ribeauville

F-67100 Strasbourg (FR)
Inventeur: Gnanou, Yves
31, avenue de la Forêt Noire
F-67000 Strasbourg (FR)
Inventeur: Fayt, Roger
Route du Condroz 144
B-4121 Neupre (BE)
Inventeur: Jacobs, Christian
Chaussée 6
B-4342 Hognoul (BE)
Inventeur: Teyssie, Philippe
Bols de Rognac 85
B-4121 Neuville en Condroz (BE)
Inventeur: Varshney, Sunil K.
Avenue de Péville 114
B-4030 Grivegnée (BE)

- 72 Mandataire: Chaillot, Geneviève
Cabinet CHAILLOT,
B.P. No. 74
F-92703 Colombes Cédex (FR)

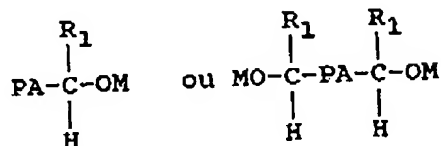
EP 0 419 314 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/2.09/3.3.3)

EP 0 419 314 B1

dans laquelle R_1 représente un groupe hydrocarboné, de préférence, aromatique, substitué ou non, ce qui conduit à un macromonomère de formule :



suivant que l'amorceur utilisé est mono- ou bifonctionnel, M représentant le métal de l'amorceur, les terminaisons OM pouvant être transformées en terminaisons OH par désactivation par un agent protonique, ou bien, par réaction avec un halogénure $HalF'$, F' comportant une fonction vinylique terminale, en terminaisons O-F.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme agent de fonctionnalisation, un bi- ou trihalogénure de formule $(Hal)_2$ ou $3F'$, où F' est un groupement à terminaison vinylique, ce qui permet d'obtenir un macromonomère de formule $(PA)_2$ ou $3-F$.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il conduit à un macromonomère de formule :

$PA-F$

où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère acrylique ; et
- F est un groupement terminé par OH, par O^- ou par un radical vinylique, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 300 000, et un indice de polydispersité compris entre 1,05 et 1,5 environ.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il conduit à un macromonomère de formule :

$(PA)_n-F$ ou $F-PA-F$.

où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- F est un groupement terminé par O^- , OH ou par un radical vinylique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il conduit à un macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 500000, et un indice de polydispersité compris entre environ 1,05 et 2.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. Process for the manufacture of functionalized (meth)acrylic macromonomers of formula:

$(PA)_n-F$ or $F-PA-F$

where:

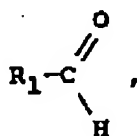
- PA denotes a polymeric block originating from a monomer A chosen from methacrylic monomers and acrylic monomers,
- n is an integer whose value is 1, 2 or 3.

EP 0 419 314 B1

... F is a group ending in O⁻, in OH or in a vinyl radical, with the condition that F is a group ending in O⁻ or in OH when PA is a methacrylic block and n is equal to 1,

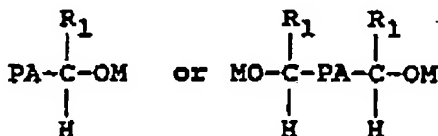
characterized in that:

- 5 (a) in a first stage the anionic polymerization of a monomer A is conducted with the aid of an initiating system capable of leading to the formation of a living polymeric block PA⁻ or ⁻PA⁻ and consisting of at least one monofunctional initiator if the aim is to obtain a block PA⁻ or at least one difunctional initiator if the aim is to obtain a block ⁻PA⁻, and at least one ligand, and
- (b) in a second stage the living chain unit thus obtained is reacted with a functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting one or two vinyl or -O⁻ ends.
- 10 2. Process according to Claim 1, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained in stage (b) exhibits at least one -O⁻ end, it is reacted with a second functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting at least one OH or vinyl end.
- 15 3. Process according to Claim 2, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained exhibits a vinyl end, a transesterification of the acrylic functional groups of the macromonomer obtained is conducted in an acidic medium, or else a hydrolysis of the said macromonomer is conducted, followed, if appropriate, by a saponification.
- 20 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that stage (b) is conducted in the same reaction medium as stage (a) at a temperature of between -78°C and 0°C, with a molar ratio of the functionalizing agent to the initiator of between 1 and 10.
- 25 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that a vinyl monohalide is employed as the functionalizing agent, leading to a polymer of formula PA-F or F-PA-F, depending on whether a mono- or difunctional initiator has been employed.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that an aldehyde of formula



in which R₁ denotes a preferably aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon group, is employed as the functionalizing agent,

40 which results in a macromonomer of formula:



50 depending on whether the initiator employed is mono- or difunctional, M denoting the metal of the initiator, it being possible for the OM ends to be converted into OH ends by deactivation with a protonic agent, or else into O-F' ends by reaction with a halide HalF', F' comprising an end vinyl functional group.

- 55 7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that a di- or trihalide of formula (Hal)₂ or ₃F, where F' is a group containing a vinyl end, is employed as the functionalizing agent, which makes it possible to obtain a macromonomer of formula (PA)₂ or ₃-F.

EP 0 419 314 B1

8. Macromonomer of formula:

PA-F

6 where:

- PA denotes a polymeric block originating from an acrylic monomer, and
- F is a group ending in OH, in O⁻ or in a vinyl radical, exhibiting a number-average molecular mass of between approximately 1,000 and 300,000 and a polydispersity index of approximately between 1.05 and 1.5.

10

9. Macromonomer of formula:

(PA)_n-F or F-PA-F,

16

where:

- PA denotes a polymeric block originating from a monomer A chosen from methacrylic monomers and acrylic monomers,
- n is an integer whose value is 2 or 3,
- F is a group ending in O⁻, OH or in a vinyl radical.

20

10. Macromonomer according to Claim 9, characterized in that it exhibits a number-average molecular mass of between approximately 1,000 and 500,000 and a polydispersity index of between approximately 1.05 and 2.

25

Claims for the following Contracting State : ES

1. Process for the manufacture of functionalized (meth)acrylic macromonomers of formula:

(PA)_n-F or F-PA-F

30

where:

- PA denotes a polymeric block originating from a monomer A chosen from methacrylic monomers and acrylic monomers,
- n is an integer whose value is 1, 2 or 3,
- F is a group ending in O⁻, in OH or in a vinyl radical, with the condition that F is a group ending in O⁻ or in OH when PA is a methacrylic block and n is equal to 1,

35

characterized in that:

- (a) in a first stage the anionic polymerization of a monomer A is conducted with the aid of an initiating system capable of leading to the formation of a living polymeric block PA⁻ or ⁻PA⁻ and consisting of at least one monofunctional initiator if the aim is to obtain a block PA⁻ or at least one difunctional initiator if the aim is to obtain a block ⁻PA⁻, and at least one ligand, and
- (b) in a second stage the living chain unit thus obtained is reacted with a functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting one or two vinyl or -O⁻ ends.

40

45

2. Process according to Claim 1, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained in stage (b) exhibits at least one -O⁻ end, it is reacted with a second functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting at least one OH or vinyl end.

50

3. Process according to Claim 2, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained exhibits a vinyl end, a transesterification of the acrylic functional groups of the macromonomer obtained is conducted in an acidic medium, or else a hydrolysis of the said macromonomer is conducted, followed, if appropriate, by a saponification.

55

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that stage (b) is conducted in the same reaction medium as stage (a) at a temperature of between -78°C and 0°C, with a molar ratio of the functionalizing agent to the initiator of between 1 and 10.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.